



TITLE:

中間秩序形成の動力学と異常記憶現象(秩序化過程における協力と乱れ-その動力学的研究-(第2回),科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

松浦, 基浩; 村上, 洋一

CITATION:

松浦, 基浩 ...[et al]. 中間秩序形成の動力学と異常記憶現象(秩序化過程における協力と乱れ-その動力学的研究-(第2回),科研費研究会報告). 物性研究 1984, 43(2): 18-23

ISSUE DATE:

1984-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91488>

RIGHT:

中間秩序形成の動力学と異常記憶現象

阪大 基礎工 松浦基浩 村上洋一

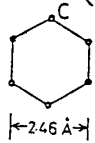
自然界に見られる多様な相変化の中に中間相として長距離秩序相ではないが所謂短距離秩序とは区別される或る種の“秩序”相を経て秩序化が段階的に進行する場合がある。本稿では二次元XY的強磁性体塩化コバルトのグラファイト層間化合物にみられる特徴的な二段階逐次転移をとり上げ中間相の性格やその形成過程を考える。中間相と低温秩序相において磁化又は消磁過程が遅延=段階緩和現象として観測され温度変化の際に磁化の記憶効果というべき現象が現れる。その様相から中間相は秩序無秩序両相の性格を部分的に併せ有していることが分る。

1. 序説 相互作用する多体系においては低温にすると相変化して秩序が形成されるが多くの場合所謂二次相転移として現象し臨界点で一挙に長距離秩序状態に入るのが普通である。中には複数の相互作用の競合等の原因で、いくつかの中間相を経て逐次転移を繰り返す、秩序化が進行する場合もある。双極子相互作用により非整合中間相を形成する三角格子反強磁性体などはその一例であるが中間相は全て長距離秩序状態として理解されていた。しかし中間相で相間距離が有限に留り、長距離状態(LRO)は生ずらないが自発磁化が現れ比熱にも異常が見られる等通常の常磁性相とは明らかに区別される或る種の中間的秩序状態が形成されている場合が近年ランダム系の中に見出された。磁性マンガンのような二次元ハイゼンベルグ(2DH)的強磁性体のランダム希釈系の逐次転移がそれで高温側から順に常磁性相=二次的秩序相=三次的秩序相を経て系全体にわたる三次長距離秩序相へと三段階に秩序化が進行する²⁾。この現象は乱入による対称性の低下に關係したものであるが純粋系に外押して検討してみると、従来の狭い意味でのスケールン規則や普遍性に基づいて理解することは非常に困難でその再検討を要請しているように見える²⁾。

大変長らく二段階逐次転移の現象が遷移金属塩化物(MCl₂)をグラファイトに押入した一連の層間化合物(GIC)において最近見出された³⁻⁵⁾。以下ではCoCl₂ GICを例としてとり上げて中間秩序相の性格を動力学的観測から探る試みについて述べる。

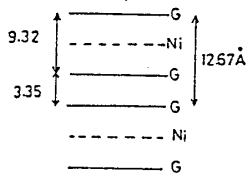
2. MCl₂・GICにおける段階的秩序化 GICは母体の炭素層と押入物質とが大変よく結合したサンドイッチ構造をしており(図1)押入物質の種類に応じて多様な興味深い物性を示す⁶⁾。とくにステーション数に応じて押入物質の面間距離が系統的に変化し2D系の研究に格好のモデル系として注目されている。図2はCoCl₂ GICの零磁場での自発磁化Mと帯磁率 χ の同時測定結果であり³⁾ T_{cu}とT_{cl}で二段階に逐次転移する様子が一目で分る。図3は鈴木等によるX線曲線であり⁷⁾ T_{cu}の近傍でピークを示している。又図4は池田等による中性子散乱のプロファイルである⁸⁾。T_{cl}以下では面間反強磁性の三次秩序が形成されている。

(面内構造)



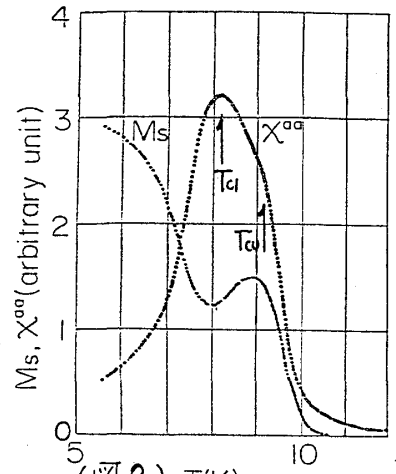
$a/a_s = \sqrt{2}$: incommensurability.

(面間構造)



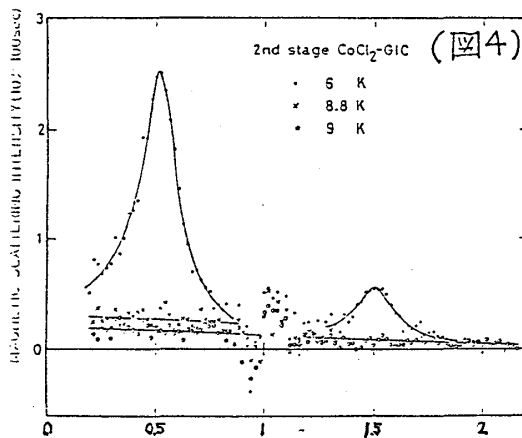
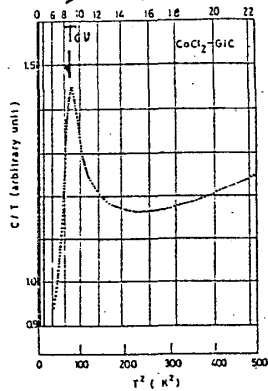
(図1)

るが T_{Cu} と T_{Cl} の間の温度域では散乱が峰の形をしていて秩序が二次元的に生じていることを示しており注目すべきことである。何故ならこのような純二次的秩序相の出現は通常の擬二次規則系においては普遍性の法則から自由エネルギー的考察¹⁰⁾から平衡状態として期待され得ないからである。近年 Jose, Kadanoff



(図2) T(K)

(図3)



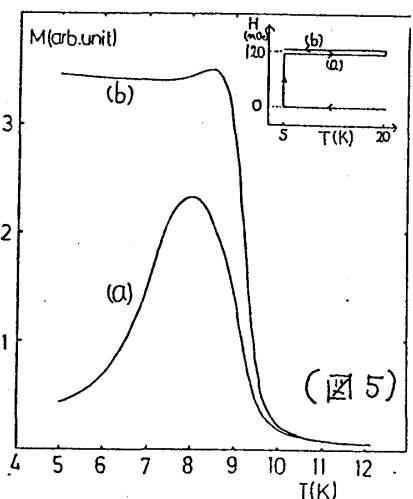
達 (J-K) は 2DXY 系に 6 階対称の外場が加わると高温側の常磁性相から所謂 Kosterlitz-Thouless 相 (K-T 相) 強磁性相の順に逐次相転移が起ることを理論的に指摘した。⁹⁾ ところでグラフアイトに押入された $CoCl_2$ の面内構造は $CoCl_2$ 単結晶のものとほとんど変わらないので相互作用

異方性は容易面型で 6 階対称性を有していると推測されている。従って中間相はひょっとすると J-K の指摘した K-T 相に当たっているのではないかと期待もありこれを確かめようとする試みもなされてきたがまだ何も分っていないのか現状であろう。若し仮にこの中間相が K-T 相だとすれば弱い面間相互作用を有する K-T 秩序面の集合は K-T 転移後と直ちに三次秩序を形成しないことになる。そのようなことが可能かどうか？可能とすればいかなる条件の下で可能であるか？ K_2CuF_6 における三次秩序形成などと比較して興味ある問題である。

3. 磁化(非磁)過程における二段階緩和現象

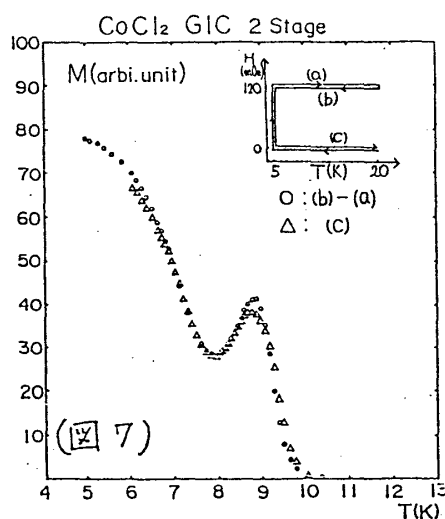
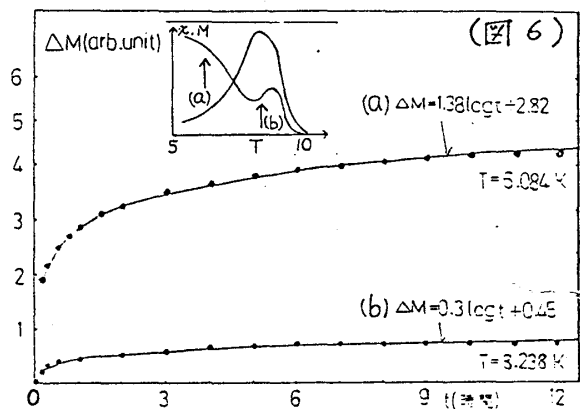
2. で述べた M

$Cl_2 \cdot GIC$ の特徴的な二段階秩序化の機構についてこれまでにのちと異なる新しい角度から光を当ててみるのに中間相低温相における緩和現象を調べてみることは興味ある試みであろう。図5は押図に示したような過程において測定された磁化曲線である。与える高温(20 K)からゆっくりと零磁場冷却すると磁化は消滅する。与える低温(5 K)の秩序状態に落ちついたところで等温的に外場 H_0 (=120 mOe) をかけると直ちに磁化が一部生じる。(曲線(a)の 5 K で H の値に相当) α あと十



(図5)

分やつくりと高温側に向って等磁場昇温すると曲線(a)が得られる。再び十分高温で完全に常磁性の状態に放置したのち同じ磁場の下でやつくりと磁場中冷却すると曲線(b)が得られる。曲線(b)はその測定時の条件や後に述べるような緩和過程が見られることから「外場H₀での準平衡磁化曲線」と考えて差し支えない。容易に分るように曲線(a)と(b)は常磁性状態では一致するが中間相および低温相では大きく異なる。従って(a)の状態は明らかに非平衡状態であって時間の経過とともにやつくりと(b)の状態に移行するはずである。試みに移行の過程を追跡してみた結果が図6である。こゝの曲線(a)(b)は夫々抑図に示したように低温相および中間相における温度での緩和過程を平しておいたもので時間とともに対数間



数的に非常にやつくりと平衡状態に向っている。従って短い観測時間の範囲内では常に平衡から隔てたかに隔てた或る状態に留まっていると見てよく、こゝの測定はこの非平衡状態に関するものとして差し支えない。実際このことの妥当性は、高温から磁場中冷却して種々の温度で等温消磁した直後の残留磁化を連ねた曲線を作ると図2のM-T曲線とほぼ一致することから確かめられている。さて図5を見て気付くことの一つは曲線(a)が図2のM-T曲線と大差ないことである。このことから磁場によく追随する遅い応答は磁場H₀の下での磁化のやうなものであるとありDC等磁率曲線とみましてもほぼ間違いない。一方図5の(a)と(b)の差は自発磁化に由来するものと考えられるがこのことはM(b) - M(a)が図2のMとよく一致することから確かめられたといえる。この直接的な比較が図7に示されている。

4. 非平衡状態における残留磁化と記憶効果 さて前節に見たように低温側=相での磁化(又は消磁)過程は連続二つの緩和過程として現象することから分った。遅い方の過程によって出現(又は消滅)する磁化は未だの磁場下でのDC Mに示すもので磁化のやうなものを反映したものである。遅い方の過程に従う磁化は自発磁化によるもので未だの磁場下での非平衡状態での秩序のパターンを反映したものである。我々はこゝの二つの過程を動力学的観測に立って検討し中間相の性格や並びにその形成のしくみを探りたい。その方法としてゆるぎ成分については所謂臨界低温化現象を追跡することが考えられる。現在広い周波数領域にわたる磁気分散吸収の観測を試み、あるかこゝで述べよう。遅い緩和のにおよび観測するときに出る非平衡状態の残留磁化は、それ以外の秩序化(又は無秩序化)の過程に依存しその各々が記憶効果として蓄積されていく。例えれば既に述べたように一定磁場H₀の下で冷却した後消磁したときの残留磁化はそれまでの冷却の各過程で生成した磁化の増分をその

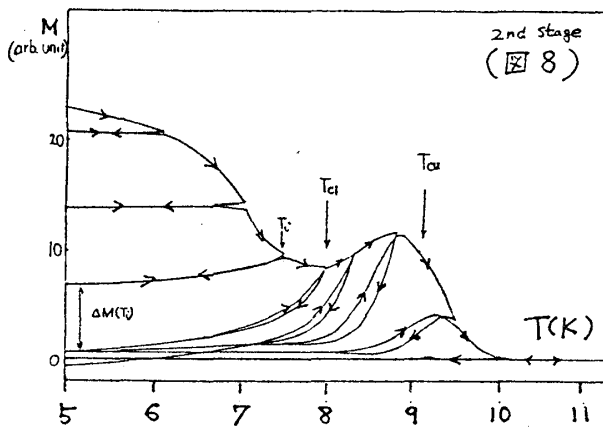
より積分したとあり次式で与えられる。

$$M_T = \int_{T_c(\infty)}^{T_f} dM = M_T(T_f, T_f), \quad (1)$$

こゝで積分は知れぬ冷却経路 $f_c(T, H) = 0$ として与えられる。又消磁後の昇温過程に於いては上述のようにして積分記憶した値を順次とり出して記録していく。いかゞかは昇温過程での $M-T$ 曲線が $M_T(f_c, T_f)$ の変数 $T_f \rightarrow T$ と置きかえることにより得られる。例之は図2の $M-T$ 曲線が $f_c(T, H) = 0$ として特に $H_0 = 120 \text{ mOe}$ の直線上で集積された磁化である。又図5(a)の $M-T$ 曲線は先に述べたように $H-X-T$ 曲線であり $H=0$ の直線上で集積される磁化は常に零であることを示している。これらの記憶効果をより一般化に確かめる試みとを述べているがこれについては省略する。

5. 中間相における異常記憶現象

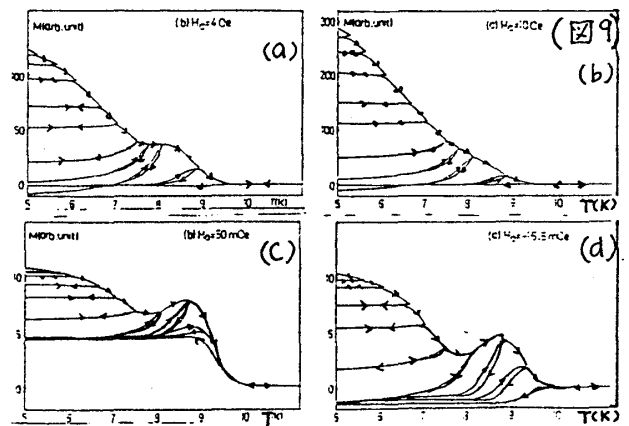
さて残留磁化の温度変化から秩序相の性格をしらべる一つの試みとして一連の昇温降温過程を繰り返す結果についてのべる。既に述べたように系が一担 T_{cu} よりも高温になり常磁性状態に長く滞在したあとでは低温に向う秩序化の各過程において熱平衡を保持し低温での秩序相に入ってからその状態を持続している。即ち外場が与えられる磁化は常に零である。外場があればその磁場での平衡値をとる。これに



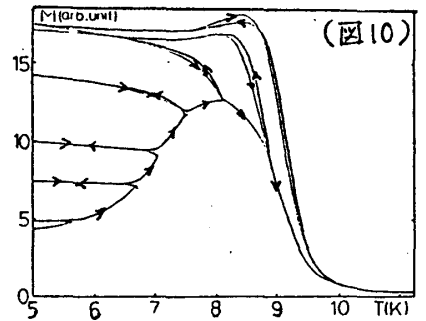
いて系を T_{c1} 以下の或る温度 T_c まで昇温したのをリターンして温度を下げる時折り返し T_{c1} での残留磁化を保持し続ける。その後再び昇温して T_{c1} よりも高温になると再び最初に記憶している残留磁化値を記録する。図8はこの事情をよく物語っている。

さて面白いことは T_{cu} と T_{c1} の中間の温度 T_c まで昇温した後リターンして温度を下げる場合の振舞いである。図8を見れば分かるように磁化は外場の無い場合の平衡値即ち零に向う。この意味では中間相があるか否か常磁性相であるかに見える。更に驚くべきことは低温で再度リターンして昇温すると磁化はまた道を引き返して T_{c1} と T_{cu} での値に戻ることである。即ち系は低温相で新しい平衡状態に移ったように見えたといふ中間相で最初に有していた残留磁化の値をまたもと記憶しているのである。この現象から見れば系は正しく秩序状態にあるといわざるを得ない。しかしこのエニクな振舞いは最初の磁化記憶の逆過程即ち十分高温からの知れぬ冷却過程の道ありに依存しないことが図9の(a)(b)を見れば分る。(a)は $H_c = 4 \text{ Oe}$ で(b)は $H_c = 10 \text{ Oe}$ の下で磁場中冷却

いいて系を T_{c1} 以下の或る温度 T_c まで昇温したのをリターンして温度を下げる時折り返し T_{c1} での残留磁化を保持し続ける。その後再び昇温して T_{c1} よりも高温になると再び最初に記憶している残留磁化値を記録する。図8はこの事情をよく物語っている。



した場合は、図8と同様の温度サイクルを繰り返したものである。図9の(c)(d)はいずれも $H_c = 120 \text{ mOe}$ で冷却した後外場をそれぞれ $+50 \text{ mOe}$ と -16.5 mOe 残した状態で図8と同様の温度サイクルを繰り返したものであり、一旦単相常磁性若しくは常磁性の相に入ったら温度を下けると新しい環境での平衡値に向うことが一目で分かる。図10は外場を冷却した後低温で外場をかけて後の温度サイクルの様子を示したものである。図9の場合と対照的に中間相の T_{ut} からリターンすると外場の下の平衡状態に向い、再度リターンするとそれらの磁化値に戻る。この場合の磁化は示した述べてのようにDCXによるもので実質的に残留磁化は零であることを注意しておきたい。以上のように中間相は低温相から見ると明らかに無秩序状態にあるとしか思えない挙動を示すにわかには自分自身は残留磁化を記憶していて或る種の秩序状態にあることと又疑い得ない事実である。従ってこの T_{cu} と T_u にはそれぞれ中間相は秩序無秩序両相の性格を部分的に兼ね備えていると文字通り中間秩序相としかいえない特徴的なものである。



6. 結語 本研究においては、グラファイトに挿入された遷移金属塩化物にみられる特徴的な段階的な転移とそれに出現する中間秩序相の性格を、系の非平衡状態における磁化の記憶効果を追跡するという、いわば動力学的視角に立つて探索した。その結果、これまで生じたように中間相は恐らく、過去に類例を見ないと思われ、大変興味ある性格を有した或る種の「秩序」相であることが分った。しかしこの特徴的な性格は、1で述べてようなランダム系としての遷移金属マンガン混晶の場合と共通の何か一般的な秩序化の側面として理解され得るか、それともグラファイト層間化合物に特有の機構によって生じていると考えるべきなのかは分らない。後者の場合には、2で述べたようなK-T転移との関連性が未解決に残されている。この問題を解決する一つの方法として磁化のゆらぎの性格を調べることが有用であり、磁気分散吸収の研究がこれに有望とされている。又この研究のいわば対照実験としての遷移金属マンガン混晶に関する記憶現象を追ってみると、とて大いに参考になるであろう。

本研究は、お茶の水大学の池田宏信氏、鈴木正継氏ならびに筑波大学の寿敏宏氏、仁氏のグループとの共同研究の一環として始められたものであり、これらの諸氏の協力と支援に思うところが多い。こゝに心から謝意を表したい。

参考文献

- 1) 新波、鈴木：「三角格子反強磁性体の双極子相互作用による非整合磁気構造」,
J. Phys. Soc. Jpn., 54 (1982) 3488.
- 2) 松浦、小山、村上：「中間秩序形成と乱れ」, 総合研究秩序化過程における協力と乱れ」第一回研究会「ランダム系の秩序化」報告書 (1984) 83頁.
- 3) 村上、松浦、鈴木、池田：「 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{GIC}$ の秩序化過程」
J. Magn. Magn. Materials; 31-34 (1983) 1171.

- 4) 鈴木,池田,村上,松浦,寿枝,松,西谷,吉崎:「 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{GIC}$ の磁気相転移」,
J. Magn. Magn. Materials; 31-34 (1983) 1173.
- 5) 池田,鈴木,松浦,村上,寿枝,松,西谷,吉崎,遠藤:「 CoCl_2 -, NiCl_2 -GIC の磁気相転移」,
田沼等編 "Progress of the Researchs on Graphite Intercalation Compounds"
特別推進研究報告書 4章1節.
- 6) 寿枝,松家:「グラファイト・インターカレーション化合物」,
固体物理, 16 (1981) 434.
- 7) 鈴木,池田,遠藤:「オーステージ $\text{CoCl}_2 \cdot \text{GIC}$ からの磁気的中性子散乱」
Synthetic Metals; 8 (1983) 43.
- 8) 池田:私信
- 9) J. V. Jose, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick, D. R. Nelson;
Phys. Rev. 16B (1977) 1217.
- 10) 松浦:「希釈磁気二次元系の逐次転移」,
Physica 108B (1981) 845.